Diss Bordeaux 1966

Reprinted from

SPECTROCHIMICA ACTA

M. Haurie

PERGAMON PRESS

OXFORD · LONDON · NEW YORK · PARIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549617_0010

Spectrochimica Acta, 1965, Vol. 21, pp. 1217 to 1228. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

Spectres de vibration des molecules CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH et CD_3COOD—III.

Spectres infrarouges des cristaux*

MICHEL HAURIE et ALEXANDER NOVAK
Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, Faculté des Sciences de Bordeaux

(*Received* 21 *September* 1964)

Abstract—The infra-red spectra of the crystals of CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH and CD_3COOD at 0° and at −180°C have been investigated in the 4000–400 cm^{-1} region. The spectra are interpreted using the one-dimensional crystal approximation and the fundamentals are assigned and compared to those of the respective dimers and monomers. The origin of the multiple bands of the broad νOH and νOD absorptions is discussed.

INTRODUCTION

DANS ce mémoire, nous présentons une étude, par spectroscopie infrarouge, des cristaux d'acide acétique et de ses dérivés deutériés, dans le but de comparer les données spectroscopiques du cristal avec celles du liquide et du gaz publiées dans nos travaux précédents [1, 2].

Les spectres infrarouges de l'acide acétique CH_3COOH à l'état solide étaient le plus souvent examinés à l'occasion d'études générales concernant le groupement carboxylique. BRATOŽ, HADŽI et SHEPPARD [3] et CORISH et CHAPMAN [4] ont analysé respectivement le massif d'absorption νOH et la région 1800–700 cm^{-1}. Plus récemment, BENTLEY et ses collaborateurs [5] publiaient le spectre entre 700 et 350 cm^{-1} tandis que STANEVICH [6] interprétait les bandes dues aux vibrations intermoléculaires au-dessous de 250 cm^{-1}. Cependant, le spectre du cristal CH_3COOH ne fait pas l'objet, à notre connaissance, d'interprétation détaillée. Seuls BELLAMY et ses collaborateurs [7] discutent de la structure du massif νOH de l'acide acétique en fonction de l'état physique. Nous n'avons rien trouvé dans la littérature concernant les acides deutériés à l'état solide.

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation de l'acide acétique et de ses dérivés deutériés a déjà été décrite [1]. Nous avons utilisé pour l'étude des échantillons à 0° et à −180°C une cellule pour les basses températures de type classique [8] avec la glace ou l'azote liquide

* Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique.

[1] M. HAURIE et A. NOVAK, *J. Chim. Phys.* **62**, 137 (1965).
[2] M. HAURIE et A. NOVAK, *J. Chim. Phys.* **62**, 146 (1965).
[3] S. BRATOŽ, D. HADŽI et N. SHEPPARD, *Spectrochim. Acta* **8**, 249 (1956).
[4] P. J. CORISH et D. CHAPMAN, *J. Chem. Soc.* 1746 (1957).
[5] F. F. BENTLEY, M. T. RYAN et J. E. KATON, *Spectrochim. Acta* **20**, 685 (1964).
[6] A. E. STANEVICH, *Opt. i Spektroskop., Sbornik stat. Akad. nauk. SSSR* **2**, 205 (1963).
[7] L. J. BELLAMY, R. T. LAKE et R. J. PACE, *Spectrochim. Acta* **19**, 443 (1963).
[8] E. L. WAGNER et D. F. HORNIG, *J. Chem. Phys.* **18**, 296 (1950).

comme réfrigérants. Les cristaux de l'acide acétique et de ses dérivés deutériés étaient préparés par refroidissement d'un film liquide entre deux faces de KBr à l'intérieur de la cellule. Afin d'éviter l'hydratation de l'échantillon la préparation des films liquides s'effectuait dans une boîte à gants desséchée. Nous avons vérifié la cristallisation en examinant le film cristallin entre nicols croisés.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans la région de 4000 à 550 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Perkin–Elmer modèle 421 équipé de deux réseaux et, dans la région de 650 à 400 cm^{-1}, à l'aide d'un Infracord Perkin–Elmer modèle 137 armé d'un prisme de KBr. L'erreur de mesure est respectivement de ± 2 et ± 5 cm^{-1} pour les spectres enregistrés sur les appareils PE 421 et 137.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres infrarouges des cristaux de CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH et CD_3COOD à $-180°C$ sont représentés sur les Figs. 1 et 2. Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les nombres d'onde et les intensités relatives des bandes d'absorption des quatre acides à 0° et à $-180°C$ ainsi que l'attribution proposée.

La structure cristalline de l'acide acétique a été déterminée par JONES et TEMPLETON [9]: les molécules de CH_3COOH s'associent entre elles sous forme de chaînes infinies par des liaisons hydrogène telles que la distance $R_{O\cdots O}$ soit égale à 2,61Å (Fig. 3). La structure correspond à celle du groupe spatial $Pna\text{-}C_{2v}{}^9$ et la maille contient quatre molécules CH_3COOH. Le groupe de maille est isomorphe du groupe fini C_{2v} et on devrait donc attendre quatre composantes, dont trois actives en infrarouge, pour chacune des 18 vibrations fondamentales du monomère CH_3COOH. L'existence des chaînes infinies et le fait que les liaisons hydrogène entre les molécules voisines dans une chaîne sont considérablement plus importantes que les interactions de Van der Waals entre les chaînes voisines, permet cependant de considérer, dans une première approximation, une chaîne comme isolée; on peut donc adopter l'hypothèse du cristal unidimensionnel comme cela a été fait pour les chaînes de l'acide formique [10] et de l'hydrogénocarbonate de sodium [11]. Le groupe infini pour une chaîne isolée est isomorphe du groupe fini C_s et le motif de la chaîne comprend deux molécules CH_3COOH: on s'attend à ce que chacune des 18 vibrations fondamentales du monomère éclate en deux composantes, actives en infrarouge, correspondant aux mouvements en phase et en opposition de phase des molécules voisines. Nous classons les vibrations du cristal d'une part en vibrations planes A' et hors du plan A'' analogues à celles du monomère, mais sans pouvoir distinguer, dans le cas d'un éclatement, les mouvements en phase et en opposition de phase, et d'autre part en vibrations du groupe CH_3, OH et du squelette [1, 2].

Région de 4000 *à* 2000 cm^{-1}

On attend dans cette région les vibrations de valence des groupements hydroxyle et méthyle. Les vibrations νCH_3 et νCD_3 donnent naissance à des bandes de très faible intensité, observées respectivement sur les spectres de CH_3COOD et CD_3COOH; nous les avons attribuées [2] par analogie avec les dimères (Fig. 3).

[9] R. E. JONES et D. H. TEMPLETON, *Acta Cryst.* **11,** 484 (1958).
[10] R. C. MILLIKAN et K. S. PITZER, *J. Am. Chem. Soc.* **80,** 3515 (1958).
[11] A. NOVAK, P. SAUMAGNE et L. D. C. BOK, *J. Chim. Phys.* **60,** 1385 (1963).

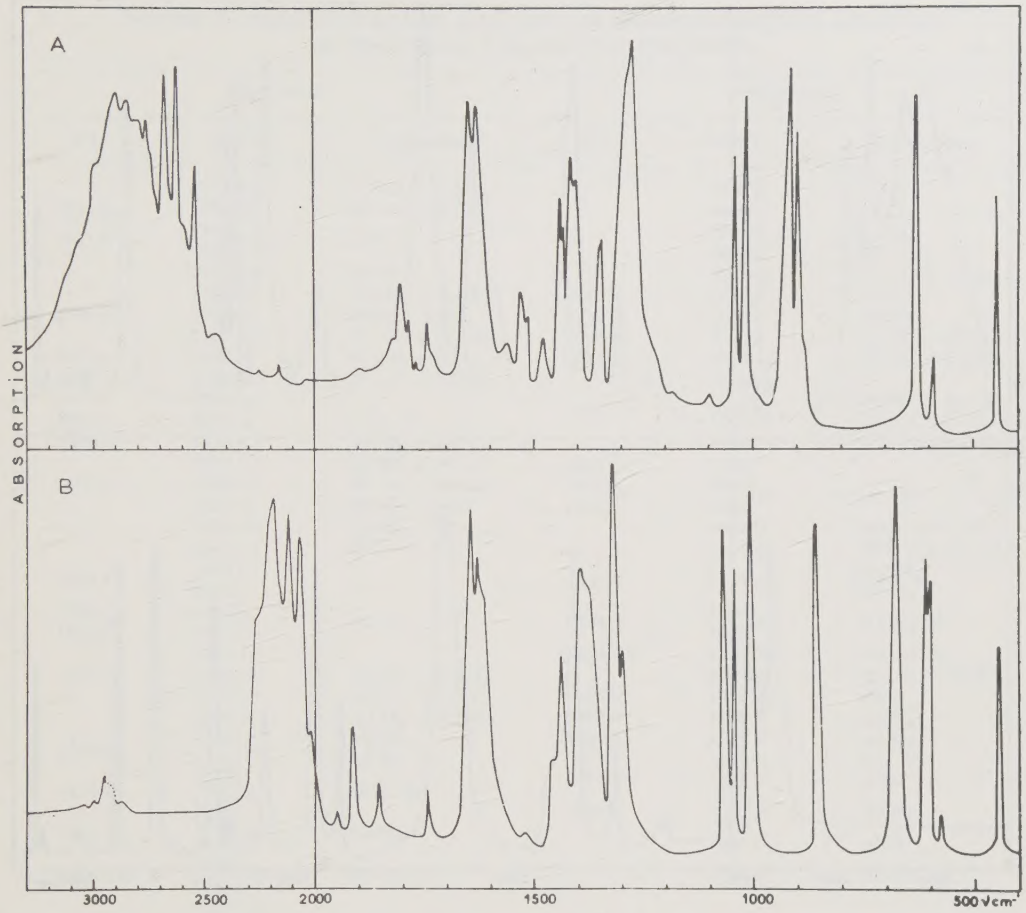

Fig. 1. Spectres infrarouges de CH_3COOH (A) et de CH_3COOD (B). Cristal à −180°C.
Le trait pointillé représente les bandes d'absorption dues aux molécules contenant le groupement OH.

Massif νOH—L'origine des bandes multiples du massif νOH sur les spectres infrarouges des acides carboxyliques a été discutée par plusieurs auteurs [2, 3, 7, 13]. Dans l'article précédent [2], nous avons pu montrer en comparant les spectres des acides CH_3COOH et CD_3COOH à l'état gazeux et liquide que les sous-maximums du massif νOH des dimères sont attribuables aux combinaisons binaires et ainsi confirmer dans ce cas particulier l'hypothèse de Bratož, Hadži et Sheppard [3]. Le cristal de l'acide acétique semble particulièrement favorable pour la vérification de cette hypothèse. La symétrie de la chaîne du polymère permet, en effet, l'activité

[12] J. Karle et L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 574 (1944)—(Fig. 3, p. 1223).
[13] G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, p. 104, W. H. Freeman, San Francisco 1960.

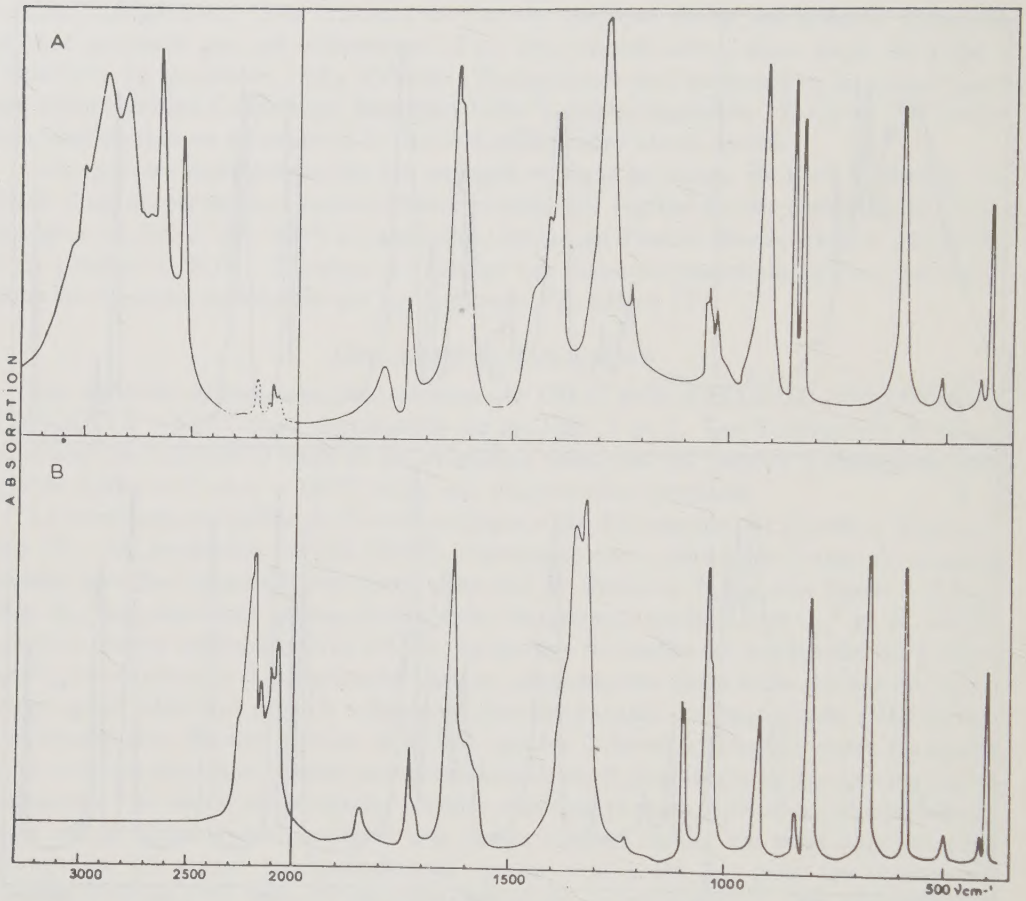

Fig. 2. Spectres infrarouges de CD_3COOH (A) et de CD_3COOD (B). Cristal à $-180°C$.
Le trait pointillé représente les bandes d'absorption dues aux molécules contenant le groupement OD.

en infrarouge des harmoniques et combinaisons de toutes les vibrations fondamentales et l'effet de la température sur les bandes fondamentales et de combinaison des cristaux CH_3COOH et CD_3COOH est un critère supplémentaire pour l'attribution des bandes de combinaison.

Les massifs νOH sur les spectres des cristaux CH_3COOH et CD_3COOH à 0°C montrent un maximum d'absorption vers 2927 cm^{-1} accompagné de plusieurs sous-maximums et épaulements. Lorsqu'on abaisse la température du cristal à $-180°C$, de nouvelles bandes apparaissent; les bandes satellites deviennent plus fines, leur absorption au maximum d'intensité augmente et leurs fréquences s'élèvent (Fig. 4). Par contre, la bande centrale se déplace vers les basses fréquences et éclate en deux composantes (Fig. 4); elle peut donc être assignée à la vibration fondamentale νOH. Toutes les autres bandes sont attribuées aux harmoniques et combinaisons parce que, par refroidissement du cristal à $-180°C$, les fréquences fondamentales situées dans

Tableau 1. Nombres d'onde et intensités des bandes d'absorption infrarouge (a) des cristaux CH_3COOH et CH_3COOD

CH_3COOH			CH_3COOD		
0°C	−180°C	Attribution	0°C	−180°C	Attribution
	3078 ép	$\nu C{=}O + \delta'_s CH_3$		3040 tf	$\nu'_s CH_3$
2993 ép	2993 ép	$\nu C{=}O + \delta_s CH_3$		3000 tf	$\nu_a CH_3$
2927 F	2899, 2852 F	νOH		2950 tf	$\nu_s CH_3$
				2870 tf	$2\delta'_s CH_3$
	2814 m	$2\delta OH$		2270 ép	$\nu C{=}O + \gamma OD$
	2794 m	$\delta'_s CH_3 + \delta_s CH_3$	2217 F	2194 F	νOD
2756 ép	2764 m	$\delta OH + \delta_s CH_3$	2114 m	2126 F	$2\delta OD$
	2741 ép	$\nu C{-}O + \delta'_s CH_3$	2059 m	2071 F	$\rho_s CH_3 + \delta OD$
2663 m	2677 F	$\nu C{-}O + \delta OH$	2016 ép	2026 ép	$\delta COO + \delta'_s CH_3$
2612 m	2625 F	$\nu C{-}O + \delta_s CH_3$		1956 tf	
	2595 ép		1915 f	1923 m	$\delta COO + \nu C{-}O$, $\delta OD + \nu C{-}C$
2514 f	2540 m	$2\nu C{-}O$			
2429 ép	2436 f	$\rho_s CH_3 + \delta OH$		1865 f	$\nu C{-}C + \rho_s CH_3$
	2251 tf	$\delta_s CH_3 + \nu C{-}C$	1740 f	1749 f	
2137 tf	2160 tf	$\nu C{-}O + \nu C{-}C$	1645, 1634 F	1644, 1629 F	$\nu C{=}O$
	2041 tf	$\delta COO + \delta OH$			
	1834 ép	$2\gamma OH$		1522 tf	$\gamma OD + \nu C{-}C$
	1813 m	$2\nu C{-}C$		1467 ép	$\delta COO + \nu C{-}C$
1753 f	1793 f, 1754 f		1437 f	1444 m	$\delta'_s CH_3$, $\delta_a CH_3$
1659, 1645 F	1657, 1640 F	$\nu C{=}O$	1388 F	1395, 1385 F	$\delta_s CH_3$ (b)
	1569 f		1314 TF	1322 TF	$\nu C{-}O$ (b)
1519 f	1539 m	$\delta COO + \nu C{-}C$		1300 m	$\nu C{-}C + \delta CCO$
	1522 ép	$\gamma OH + \delta COO$	1065 m	1072 F	δOD
	1485 f	$\rho_a CH_3 + \delta CCO$	1045 f	1046 F	$\rho_a CH_3$
1440 ép	1448, 1439 m	$\delta'_s CH_3$, $\delta_a CH_3$	1005 F	1010 F	$\rho_s CH_3$
			851 F	857 F	$\nu C{-}C$
1411 F	1424, 1412 F	δOH (b)	660 F	678 F	γOD
			600 F	611, 606 F	δCOO
1351 f	1359, 1353 m	$\delta_s CH_3$		580 f	γCCO
1268 TF	1297, 1284 TF	$\nu C{-}O$ (b)		446 F	δCCO
	1226 ép				
1190 ép	1192 tf				
	1130 tf				
1047 f	1049 F	$\rho_a CH_3$			
1019 F	1022 F	$\rho_s CH_3$			
906 F	923 F	γOH			
884 m	908 F	$\nu C{-}C$			
629 F	635 F	δCOO			
	592 f	γCCO			
450 F	450 F	δCCO			

(a) Nombres d'onde en cm^{-1}—TF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible; tf: très faible; ép: épaulement.
(b) Vibrations couplées.

la région de 2000 à 400 cm^{-1} s'élèvent, exception faite pour la fréquence $\nu C{=}O$ (Tableaux 1 et 2).

Les massifs νOH des acides CH_3COOH et CD_3COOH ont des allures différentes et on dénombre moins de bandes dans celui de CD_3COOH. Cette diminution n'est pas due à la disparition des bandes νCH_3 par deutériation du groupement méthyle comme le montre le spectre de CH_3COOD (Fig. 1). Nous pensons que les bandes observées sur le spectre de l'acide CH_3COOH et qui n'ont pas d'équivalents dans celui de l'acide CD_3COOH sont dues aux combinaisons mettant en jeu les vibrations

Tableau 2. Nombre d'ondes et intensités des bandes d'absorption infrarouge (a) des cristaux CD_3COOH et CD_3COOD

CD_3COOH			CD_3COOD		
0°C	−180°C	Attribution	0°C	−180°C	Attribution
	3058 ép			2273 ép	$\nu C{=}O + \gamma OD$
2998 tf	3003 m	$\nu C{=}O + \delta OH$		2202 ép	
2927 F	2899 | F	νOH	2232 F	2187 F	νOD
	2806 |		2142 ép	2152 m	$\nu C{-}O + \rho_s CD_3$
	2738 ép		2102 f	2107 m	$\nu C{-}O + \nu C{-}C$
	2700 ép	$\nu C{=}O + \delta_s CD_3$	2061 f	2077 m	$2\delta_s CD_3$
2645 m	2655 F	$\nu C{-}O + \delta OH$	1836 tf	1851 f	$\delta'_s CD_3 + \rho_s CD_3$
2519 f	2550 F	$2\nu C{-}O$	1735 f	1740 m	
2270 tf	2270 tf	$\nu'_s CD_3$ / $\nu_a CD_3$	1650 F	1640 F	$\nu C{=}O$
				1609 ép	$2\nu C{-}C$
2107 tf	2116 tf	$\nu_s CD_3$	1585 ép	1584 ép	$\rho_a CD_3 + \gamma OD$
	1810 f	$2\gamma OH$	1380 ép	1380 ép	$\nu C{-}C + \delta COO$
1752 f	1752 m		1342 TF	1352 TF |	$\nu C{-}O$ et $2\gamma OD$
1643 F	1641 F	$\nu C{=}O$		1329 TF |	
1440 ép	1450 ép	$\nu C{-}C + \delta COO$		1236 tf	
	1424 m	$\rho_s CD_3 + \delta COO$	1095 m	1103 | m	δOD
1397 m	1404 F	δOH (b)		1097 |	
1267 TF	1287 TF	$\nu C{-}O$ (b)		1045 F	$\delta_s CD_3$
	1230 f		1036 F		
1045 tf	1059 | m	$\delta_s CD_3$		1035 ép	$\delta'_s CD_3$ / $\delta_a CD_3$
	1051 |				
1030 tf	1035 m	$\delta'_s CD_3$ / $\delta_a CD_3$	923 m	924 m	$\rho_a CD_3$
			833 f	841 f	$\rho_s CD_3$
	1015 ép		802 m	808 F	$\nu C{-}C$
920 m	920 F	$\rho_a CD_3$ / γOH	650 m	672 F	γOD
889 m			584 m	591 F	δCOO
				505 f	γCCO
849 m	856 F |	$\nu C{-}C$ et $\rho_s CD_3$		422 f |	δCCO
833 f	835 F |			399 F |	
600 m	607 F	δCOO			
	510 f	γCCO			
	420 f |	δCCO			
	400 F |				

(a) Nombres d'onde en cm^{-1}—TF: très fort; F: fort; m: moyen; f: faible; tf: très faible; ép: épaulement.
(b) Vibrations couplées.

Tableau 3. Nombres d'onde des combinaisons $\delta OH + \nu C{-}O$ et $2\nu C{-}O$ et des vibrations fondamentales correspondantes

CH_3COOH		CD_3COOH		Attribution
0°C	−180 C	0°C	−180°C	
1411	1418	1397	1404	δOH
1268	1284	1267	1287	$\nu C{-}O$
				$\delta OH + \nu C{-}O$
2663	2677	2645	2655	observé
2679	2702	2664	2691	calculé
				$2\nu C{-}O$
2514	2540	2519	2550	observé
2536	2568	2534	2574	calculé

fondamentales du groupement CH_3. Par exemple, les bandes relevées sur le spectre de CH_3COOH à −180°C vers 2764, 2625 et 2436 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux combinaisons $\delta OH(1418) + \delta_s CH_3(1356) = 2774$, $\delta_s CH_3(1356) + \nu C{-}O(1290) = 2646$ et $\delta OH(1418) + \rho_s CH_3(1022) = 2440$ (Tableau 1). D'autre part,

les bandes communes aux massifs νOH des acides CH_3COOH et CD_3COOH, telles que les bandes fortes vers 2650 et 2540 cm^{-1} environ, peuvent être assignées respectivement à la combinaison δOH + νC—O et à la première harmonique 2νC—O; pour chaque acide, elles se déplacent en effet en passant de 0° à −180°C dans le même sens que les fondamentales correspondantes. Ce comportement est illustré dans le Tableau 3.

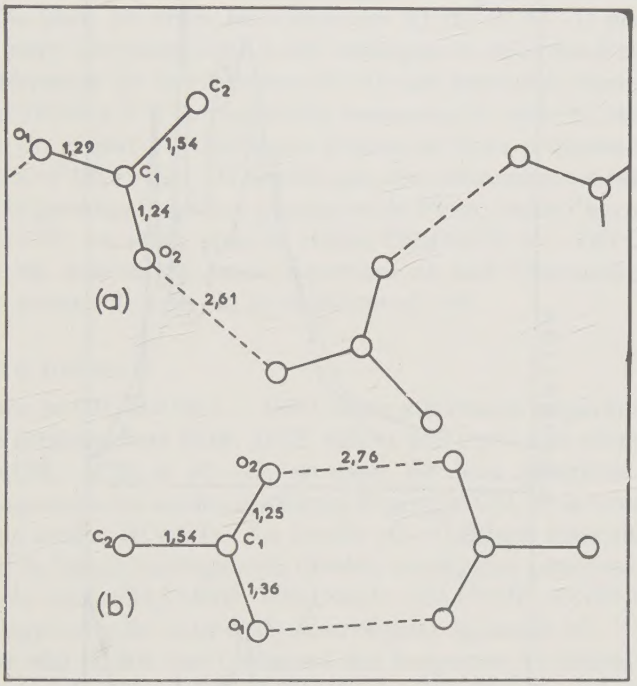

Fig. 3. Structure de l'acide acétique associé (a) état cristallin, Réf. [9]—(b) état gazeux, Réf. [12].

Les longueurs sont exprimées en Ångströms.

On attend deux composantes de la vibration fondamentale νOH et on observe, ainsi qu'on l'a déjà mentionné, deux bandes de même intensité vers 2899 et 2852 cm^{-1} sur le spectre de CH_3COOH et vers 2899 et 2806 cm^{-1} sur celui de CD_3COOH. L'attribution à la vibration νOH de la première bande semble certaine tandis que la seconde peut être due soit à la deuxième composante de cette vibration, soit à une combinaison qui devient importante à −180°C par suite d'interaction avec la vibration νOH se déplaçant vers les basses fréquences. Pour répondre à cette question nous avons étudié le spectre de l'acide CD_3COOH (environ 3%) dans une matrice de CD_3COOD à −180°C (Fig. 4). On n'observe qu'une bande νOH vers 2927 cm^{-1}, ce qui semble être en faveur de la première hypothèse; cependant, comme on ne peut distinguer la totalité du spectre de CD_3COOH dans la matrice, nous ne pouvons nous prononcer avec certitude.

Massif νOD—Sur les spectres des cristaux CH_3COOD et CD_3COOD on peut, en utilisant l'effet de la température, distinguer la bande νOD des combinaisons. Ces

dernières sont moins nombreuses que celles relevées dans le massif νOH, probablement parce que le nombre de combinaisons binaires possibles ayant des fréquences entre 2300 et 2000 cm^{-1} est plus faible. Cette circonstance facilite l'attribution des bandes de combinaisons proposée dans les Tableaux 1 et 2.

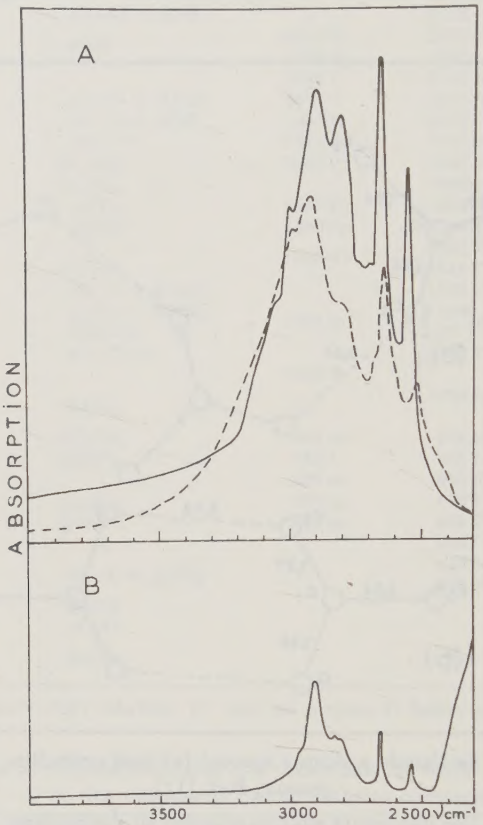

Fig. 4. (A) Spectres infrarouges de CD_3COOH à 0°C (trait pointillé) et à −180°C (trait continu).
(B) Spectre infrarouge de CD_3COOH (≃3%) dans la matrice de CD_3COOD. Cristal à −180°C.

Région de 2000 *à* 1200 cm^{-1}

Sur le spectre du cristal CH_3COOH, il existe beaucoup de bandes d'absorption dont de nombreuses bandes de combinaison, qui ne sont pas toujours d'intensité faible. Ces dernières peuvent être distinguées des bandes fondamentales en comparant les spectres des quatre espèces isotopiques et grâce aux données concernant les dimères correspondants [2]. C'est ainsi que les bandes situées vers 1650, 1440, 1411, 1351 et 1268 cm^{-1} sur le spectre de CH_3COOH à 0°C sont identifiées comme bandes fondamentales du polymère et attribuées respectivement aux vibrations νC═O, δ_a et $\delta_s'CH_3$, δOH, δ_sCH_3 et νC—O (Tableau 1).

A −180°C toutes ces bandes deviennent plus fines et éclatent en deux composantes comme prévu; ces deux composantes ne correspondent pas toujours aux mouvements en phase et en opposition de phase des molécules voisines du motif, une résonance de Fermi avec une autre vibration pouvant donner également un effet semblable.

L'étude des quatre spectres de l'acide acétique montre que le phénomène de couplage existe entre les vibrations δOH et νC—O des polymères CH_3COOH et CD_3COOH d'une part, et, entre les vibrations $\delta_s CH_3$ et νC—O des polymères CH_3COOD d'autre part, couplages tout à fait analogues à ceux des dimères correspondants [2]. La fréquence de la vibration νC—O non perturbée vers 1342 cm^{-1} sur le spectre de CD_3COOD à 0°C se rapproche beaucoup de celle du dimère. La bande correspondante du cristal à −180°C est formée de deux composantes de même intensité vers 1352 et 1319 cm^{-1}. Il semble que cet éclatement ne soit pas un effet du cristal, mais soit provoqué par une résonance de Fermi entre l'harmonique 2γOD et la vibration νC—O; en effet, pour le cristal CD_3COOD à −180°C, seule la bande νC—O montre un éclatement aussi important et seul l'harmonique 2γOD a une fréquence aussi voisine de celle de la vibration νC—O.

Région de 1200 *à* 400 cm^{-1}

Sur le spectre de CH_3COOH à −180°C nous attribuons respectivement les quatre bandes fines et intenses vers 1049, 1022, 923 et 908 cm^{-1} aux vibrations fondamentales $\rho_a CH_3$, $\rho_s CH_3$, γOH et νC—C; en effet, les deux premières ne sont pas observées sur les spectres des acides contenant le groupe CD_3 et la troisième est absente des spectres des acides RCOOD. La bande νC—C, d'une intensité beaucoup plus importante que la bande analogue du dimère, se déplace progressivement de 908 à 808 cm^{-1} dans la série CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH et CD_3COOD. Ce comportement se rapproche de celui déjà observé pour la bande νC—C des dimères [2]. Le doublet vers 923 et 908 cm^{-1}, observé sur le spectre du cristal CH_3COOH, correspond donc aux vibrations γOH et νC—C et ne représente certainement pas deux bandes γOH comme il a été suggéré [14]: sur le spectre de CH_3COOD dans les mêmes conditions, seule la bande νC—C vers 857 cm^{-1} persiste, tandis que la bande γOD est relevée à 678 cm^{-1}. Les fréquences $\rho_a CH_3$ et $\rho_s CH_3$ de CH_3COOD apparaissent peu changées par rapport à celles de CH_3COOH et la bande δOD est identifiée à 1072 cm^{-1}.

Sur les spectres infrarouges des cristaux CD_3COOH et CD_3COOD (Fig. 2, Tableau 2) nous attribuons respectivement les fréquences caractéristiques du groupement CD_3 relevées vers 1050, 1035, 924 et 840 cm^{-1} environ aux vibrations fondamentales $\delta_s CD_3$, δ_a et $\delta'_s CD_3$, $\rho_a CD_3$ et $\rho_s CD_3$. L'attribution des vibrations $\delta_s CD_3$ et δ_a, $\delta'_s CD_3$ est analogue à celle du dimère correspondant. Les valeurs des rapports $(\delta CH_3/\delta CD_3)$, pour les vibrations de déformation, correspondent assez bien à l'effet isotopique calculé pour un groupement CH_3 isolé [15]. Sur le spectre du cristal CD_3COOH à −180°C la bande $\rho_a CD_3$ se trouve masquée par celle due à γOH car à 0°C ces deux bandes sont bien séparées à 922 et 892 cm^{-1}. L'apparition de deux

[14] I. Fischmeister, *Spectrochim. Acta* **20**, 1071 (1964).
[15] S. Krimm, *Advances in Polymer Science* **2**, 51 (1960).

bandes d'intensités très voisines à 856 et 835 cm^{-1}, sur le spectre du cristal CD_3COOH à −180°C, peut s'interpréter par une résonance de Fermi entre les vibrations $\nu C—C$ et $\rho_s CD_3$. A 0°C, en effet, l'absorption $\rho_s CD_3$ à 833 cm^{-1} apparaît moins intense que celle à 849 cm^{-1} due à $\nu C—C$ (Tableau 2). De plus, sur le spectre du cristal CD_3COOD à −180°C la bande caractéristique de la vibration $\rho_s CD_3$ à 841 cm^{-1} est considérablement plus faible que celle à 808 cm^{-1} due à $\nu C—C$. Le couplage entre les vibrations δOD et $\delta_s CD_3$ dans le cristal CD_3COOD semble donc analogue à celui du dimère correspondant.

Dans la région entre 650 et 400 cm^{-1}, enfin, on attribue respectivement sur le spectre de CH_3COOH à −180°C les trois bandes fondamentales vers 635, 592 et 450 cm^{-1} aux vibrations de déformation δCOO, γCCO et δCCO par analogie avec le dimère [2]. Les bandes correspondantes sur les spectres des acides deutériés se déplacent vers les basses fréquences dans la série CH_3COOD, CD_3COOH, CD_3COOD tout en gardant leur intensité relative. Les fréquences des vibrations fondamentales de l'acide acétique et de ses dérivés deutériés à l'état solide à −180°C sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Nombres d'onde des vibrations fondamentales des cristaux CH_3COOH, CH_3COOD, CD_3COOH et CD_3COOD à −180°C (a)

Vibration		CH_3COOH	CH_3COOD	CD_3COOH	CD_3COOD
$A'\nu OH$	(OD)	2875	2194	2852	2187
$\nu'_s CH_3$	(CD_3)	(b)	3040	2270	(b)
$\nu_s CH_3$	(CD_3)	(b)	2950	2116	(b)
$\nu C=O$		1648	1637	1641	1640
$\delta'_s CH_3$	(CD_3)	1448, 1439	1444	1035	1035
$\delta_s CH_3$	(CD_3)	1356	1390*	1055	1045
δOH	(OD)	1418*	1072	1404*	1100
$\nu C—O$		1284*	1322*	1287*	1340
$\rho_s CH_3$	(CD_3)	1022	1010	835	841
$\nu C—C$		908	857	856	808
δCOO		635	608	607	591
δCCO		450	446	400	399
$A''\nu_a CH_3$	(CD_3)	(b)	3000	2270	(b)
$\delta_a CH_3$	(CD_3)	1448, 1439	1444	1035	1035
$\rho_a CH_3$	(CD_3)	1049	1046	920 (b)	924
γOH	(OD)	923	678	920	672
γCCO		592	580	510	505

(a) valeur moyenne dans le cas de deux composantes.
(b) masqué.
* vibrations couplées.

Comparaison des vibrations fondamentales des monomères, dimères et polymères de l'acide acétique

Influence de l'autoassociation—La liaison hydrogène ou la température influence très peu les vibrations du groupement méthyle quel que soit le mode d'association. Les fréquences νCH_3 et νCD_3, en particulier, varient au maximum de ± 10 cm^{-1} autour de la valeur moyenne pour les diverses formes des acides; l'intensité des bandes infrarouges est toujours assez faible. Les fréquences δ_a, $\delta_s' CH_3$ et $\rho_a CH_3(CD_3)$ sont également très peu sensibles à l'association. Par contre les fréquences $\delta_s CH_3$ et $\rho_s CH_3$ varient de 30 cm^{-1} environ en passant des molécules libres aux molécules associées; cette variation, souvent accompagnée par un changement d'intensité relative de la bande correspondante, est imputable principalement à un couplage avec les autres vibrations.

Toutes les autres vibrations de l'acide acétique sont sensibles à la liaison hydrogène. Les fréquences νOH et νC=O, en particulier, s'abaissent fortement avec l'association tandis que les fréquences γOH, δOH, νC—O et νC—C s'élèvent.

Sur le Tableau 5, nous comparons les paramètres structuraux [9, 12, 16] et les fréquences de l'acide acétique [1, 2] et de l'acétate de sodium [16, 17]. Pour les

Tableau 5. Paramètres structuraux et fréquences de l'acide acétique et de l'acétate de sodium

	CH_3COOH				
Distances [Å]	Monomère (Réf. [12])	Dimère (Réf. [12])	Polymère 0°C (Réf. [9])	−180°C	CH_3COONa (Réf. [16])
C—O	1,43 ± 0,03	1,36 ± 0,04	1,29 ± 0,02		1,27
C=O	1,24 ± 0,03	1,25 ± 0,03	1,24 ± 0,02		1,27
OH . . . O		2,76 ± 0,06	2,61 ± 0,02		
Fréquences (cm^{-1})	(Réf. [1])	(Réf. [2]) (a)	(b)	(b)	(Réf. [16])
νOH	3583	3028	2927	2875	
νC=O	1788	1695	1652	1648	1582
νC—O (c)	1300	1347	1342	1340	1425
νC—C	847	886	884	908	923
δOD (c)	1004	1088	1095	1100	
γOH	534	934	906	923	

(a) Valeur moyenne des fréquences infrarouges et Raman.
(b) Valeur moyenne dans le cas de deux composantes.
(c) Fréquences de CD_3COOD.

fréquences δOD et νC—O nous utilisons celles de l'acide CD_3COOD au lieu de celles de l'acide CH_3COOH parce que, pour ce dernier, les vibrations δOH et νC—O se trouvent fortement couplées. Dans la série: monomère, dimère, polymère à 0° et à −180°C de l'acide acétique, acétate de sodium, les distances rC—O et rC=O d'une part, et les fréquences νC=O et νC—O d'autre part, se rapprochent. Ce fait indique que la contribution ionique $CH_3COO^-H^+$ dans la structure de l'acide acétique associé devient importante et qu'elle augmente avec la force de la liaison hydrogène. En effet, la plupart des fréquences du polymère (Tableau 4) sont plus proches des fréquences de l'ion acétate [16, 17] que de celles du monomère [1].

Dimères et polymères—Les données structurales et spectroscopiques du Tableau 5 montrent que la liaison hydrogène apparaît plus forte dans le polymère du cristal à 0°C que dans le dimère fermé. La distance intermoléculaire $R_{O\cdots O}$ est plus courte et la différence entre les distances interatomiques rC=O et rC—O diminue du monomère au polymère. Ce fait se répercute sur les spectres de vibration: les fréquences νOH et νC=O se trouvent effectivement plus basses dans le polymère. Les fréquences δOH, νC—O, νC—C et celles dues aux vibrations de déformation du squelette varient peu pour les deux formes associées; en particulier le couplage, d'une part, entre les vibrations δOH et νC—O pour les acides CH_3COOH et CD_3COOH, et d'autre part entre les vibrations $\delta_s CH_3$ et νC—O pour l'acide CH_3COOD est pratiquement le même pour les dimères et les polymères. Il nous semble difficile de

[16] K. Nakamura, *J. Chem. Soc. Japan* **79**, 1411 (1958).
[17] L. H. Jones et E. McLaren, *J. Chem. Phys.* **22**, 1796 (1954).

comparer les fréquences γOH car on n'observe pas de bande γOH sur le spectre Raman du dimère.

Influence de la température sur les spectres des cristaux—Un abaissement de la température des cristaux de CH_3COOH et CD_3COOH fait diminuer les fréquences νOH et νC=O et augmenter toutes les autres. La liaison hydrogène du cristal semble donc plus forte à $-180°C$ qu'à 0°C. Un déplacement de la bande νOH en fonction de la température était observé aussi pour d'autres cristaux [10, 11] dont les molécules ou ions s'associent en chaînes infinies par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Le glissement semble plus important quand la liaison hydrogène devient plus forte: le déplacement relatif de la bande νOH, $\Delta\nu/\nu = [\nu\text{OH}(0°C) - \nu\text{OH}(-180°C)]/\nu\text{OH}(0°C)$ est plus grand, par exemple, pour le cristal de $NaHCO_3$ dont la bande fondamentale νOH se trouve vers 2540 cm^{-1} [11], que pour l'acide acétique.

Effet isotopique—Pour l'acide acétique nous avons observé que les valeurs du rapport νOH/νOD diminuent dans la série monomère (1, 35), dimére cyclique (1, 33), polymère à 0°C (1, 32) et polymère à $-180°C$ (1, 31). Ce fait joue en faveur de l'hypothèse, suggérée par UBBELOHDE at GALLAGHER [18], d'une liaison deutérium plus faible que la liaison hydrogène. En outre, si la liaison deutérium du cristal de l'acide acétique était considérée plus faible, on prévoit que l'influence de la température sur la fréquence νOD devrait être moins importante que sur la fréquence νOH. Effectivement, le déplacement relatif de la bande νOD des cristaux CH_3COOD et CD_3COOD (Tableaux 1 et 2) apparaît inférieur à celui des bandes νOH des cristaux CH_3COOH et CD_3COOH.

Remerciements—Nous remercions Mr. HAGENMULLER pour la mise à notre disposition du spectromètre 137 Infracord. Nous exprimons notre vive gratitude à Mlle M. L. JOSIEN et à Mr. J. LASCOMBE pour avoir suggéré cette étude et pour les discussions dont ils nous ont fait bénéficier.

[18] A. R. UBBELOHDE et K. J. GALLAGHER, *Acta Cryst.* **8**, 71 (1955).